

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-45461

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/00		C 0 4 B 35/00	H
B 0 1 J	19/02		B 0 1 J 19/02	
C 0 4 B	35/195		C 0 4 B 35/58	1 0 1 A
	35/16			1 0 5 A
	35/44		35/16	A
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-201566

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 伊東 裕見子

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 会田 比呂史

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 耐食性部材

(57) 【要約】

【課題】従来のガラス、石英、ステンレス、アルミナ、A1Nの焼結体は、耐食性が不十分であるのに対して、周期律表第2a族及び第3a族元素化合物は、高い耐食性を示すが、特性が不安定であった。

【解決手段】フッ素系や塩素系などのハロゲン性腐食ガス或いはそれらのプラズマに曝される部位を、周期律表第2a族、第3a族元素のうちの少なくとも1種を含む、例えば酸化物、スピネル、コーージェライト、YAG、シリケートなどの複合化合物を主体とし、その表面粗さ(Ra)が1μm以下、気孔率が3%以下のセラミック焼結体によって構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素系や塩素系などのハロゲン性腐食ガス或いはそれらのプラズマに曝される部位が、周期律表第 2 a 族、第 3 a 族元素のうちの少なくとも 1 種を含む化合物を主体とし、その表面粗さ (Ra) が $1\ \mu\text{m}$ 以下、気孔率が 3 % 以下のセラミック焼結体によって構成されることを特徴とする耐食性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特にハロゲン系腐食性ガスおよびハロゲン系プラズマに対して、高い耐食性を有する、プラズマ処理装置や半導体製造用又は液晶プロセス用プラズマ装置内部にて使用される内壁材やウェハ支持具、保護カバー、絶縁リング等の治具として使用される耐食性部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造のドライプロセスやプラズマコーティング、放電管、プラズマディスプレイなど、プラズマの利用は近年急速に進んでいる。半導体におけるプラズマプロセスとしては、フッ素系、塩素系等のハロゲン系腐食ガスが、その反応性の高さから、気相成長、エッチングやクリーニングに利用されている。

【0003】 これらの腐食性ガスやプラズマに接触する部材は、高い耐食性が要求される。

【0004】 従来より被処理物以外のこれらプラズマに接触する部材は、一般にガラスや石英などの SiO_2 を主成分とする材料やステンレス、モネル等の耐食性金属が多用されている。

【0005】 また、半導体製造製造時において、ウェハを支持固定するサセプタ材としてアルミナ焼結体、サファイア、 AlN の焼結体、又はこれらを CVD 法等により表面被覆したものが耐食性に優れるとして使用されている。また、グラファイト、窒化硼素をコーティングしたヒータ等も使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来から用いられているガラスや石英ではプラズマ中の耐食性が不十分で消耗が激しく、特にハロゲンプラズマに接すると接触面がエッチングされ、表面性状が変化したり、光透過性が必要とされる部材では、表面が次第に白く曇って透光性が低下する等の問題が生じていた。また、ステンレスなどの金属を使用した部材でも耐食性が不十分なため、腐食によって特に半導体製造においては不良品発生の原因となる。

【0007】 アルミナ、 AlN の焼結体は、上記の材料に比較してハロゲン系ガスに対して耐食性に優れるものの、高温でプラズマと接すると腐食が徐々に進行して焼結体の表面から結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクル発生の原因になるという問題が起きている。

【0008】 本発明者らは、ハロゲン系腐食ガス及びブ

ラズマに対する耐食性に優れた材料の検討を重ねた結果、まず、ハロゲン系腐食ガス又はプラズマとの反応が進行すると、表面にハロゲン化合物が生成されること、そして周期律表第 2 a 族、第 3 a 族元素を含むハロゲン化合物は融点が高く安定であることから、周期律表第 2 a 族、第 3 a 族化合物が耐食性部材として好適であることを先に提案した。

【0009】 その中でもこれらの焼結体は、あらゆる形状品に適用できるとともに適度の強度を有することから、各種構造体としても適用できるためにその有用性が高いものである。しかしながら、周期律表第 2 a 族、第 3 a 族元素を含む焼結体において、耐食性が安定しないという問題があり、焼結体の組織や表面状態によって耐食性が変化するという問題があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは検討を重ねた結果、耐食性に優れた周期律表第 2 a、3 a 族元素化合物であっても、材料のプラズマに曝される表面が粗ければ、それだけ腐食性ガスやプラズマに接触する面積が大きくなり耐食性は低下すること、また、焼結体中に気孔が存在すると、表面に現れた気孔部分で腐食の進行が早く、ハロゲンガスと接触すると表面状態の劣化を助長し材料の寿命を短縮させることから、焼結体の表面粗さ及び気孔率を所定のレベルに制御することにより、その影響を抑制可能なことを知見した。

【0011】 即ち、本発明の耐食性部材は、フッ素系や塩素系などのハロゲン性腐食ガス或いはそれらのプラズマに曝される部位が、周期律表第 2 a 族、第 3 a 族元素のうちの少なくとも 1 種を含む化合物を主体とし、その表面粗さ (Ra) が $1\ \mu\text{m}$ 以下、気孔率が 3 % 以下の焼結体によって構成することを特徴とする。

【0012】 つまり、本発明者らの研究によれば、部材表面で腐食進行の起点となるのは気孔だけではなく、表面の傷やマイクロクラックなどによりエッジが形成されると、そこに電界が集中し、腐食の進行が加速される。それを防ぐためにも部材の表面は滑らかに仕上げる必要がある。表面粗さ Ra が大きくなると、腐食性ガスやプラズマとの接触によって凹凸形成が促進され、材料の寿命を低下させてしまう。その為、表面粗さ Ra を $1\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、電界の集中を防止し腐食の進行を抑制することができるのである。

【0013】 また、同様に焼結体中の気孔率を 3 % 以下とすることにより、気孔部の腐食による表面性状の劣化、表面積の増加に伴う耐食性の低下を防止することが可能となるのである。

【0014】

【発明の実施の形態】 本発明の耐食性部材は、ハロゲン系ガスやプラズマに曝される部材であり、ハロゲン系ガスとしては、 SF_6 、 NF_3 、 CF_4 、 CHF_3 、 ClF_3 、 HF 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 BCl_3 、 SiF_4 等の塩素系ガス、 HBr 、 HI 等のハロゲン化水素ガス、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 Ar 、 He 、 Ne 、 Kr 、 Xe 等の不活性ガス、 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 C_6H_6 、 C_8H_{18} 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{70}$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{78}$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{86}$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{90}$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{94}$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{98}$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{106}$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{110}$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{114}$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{118}$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ 、 $\text{C}_{62}\text{H}_{126}$ 、 $\text{C}_{64}\text{H}_{130}$ 、 $\text{C}_{66}\text{H}_{134}$ 、 $\text{C}_{68}\text{H}_{138}$ 、 $\text{C}_{70}\text{H}_{142}$ 、 $\text{C}_{72}\text{H}_{146}$ 、 $\text{C}_{74}\text{H}_{150}$ 、 $\text{C}_{76}\text{H}_{154}$ 、 $\text{C}_{78}\text{H}_{158}$ 、 $\text{C}_{80}\text{H}_{162}$ 、 $\text{C}_{82}\text{H}_{166}$ 、 $\text{C}_{84}\text{H}_{170}$ 、 $\text{C}_{86}\text{H}_{174}$ 、 $\text{C}_{88}\text{H}_{178}$ 、 $\text{C}_{90}\text{H}_{182}$ 、 $\text{C}_{92}\text{H}_{186}$ 、 $\text{C}_{94}\text{H}_{190}$ 、 $\text{C}_{96}\text{H}_{194}$ 、 $\text{C}_{98}\text{H}_{198}$ 、 $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ 、 $\text{C}_{102}\text{H}_{206}$ 、 $\text{C}_{104}\text{H}_{210}$ 、 $\text{C}_{106}\text{H}_{214}$ 、 $\text{C}_{108}\text{H}_{218}$ 、 $\text{C}_{110}\text{H}_{222}$ 、 $\text{C}_{112}\text{H}_{226}$ 、 $\text{C}_{114}\text{H}_{230}$ 、 $\text{C}_{116}\text{H}_{234}$ 、 $\text{C}_{118}\text{H}_{238}$ 、 $\text{C}_{120}\text{H}_{242}$ 、 $\text{C}_{122}\text{H}_{246}$ 、 $\text{C}_{124}\text{H}_{250}$ 、 $\text{C}_{126}\text{H}_{254}$ 、 $\text{C}_{128}\text{H}_{258}$ 、 $\text{C}_{130}\text{H}_{262}$ 、 $\text{C}_{132}\text{H}_{266}$ 、 $\text{C}_{134}\text{H}_{270}$ 、 $\text{C}_{136}\text{H}_{274}$ 、 $\text{C}_{138}\text{H}_{278}$ 、 $\text{C}_{140}\text{H}_{282}$ 、 $\text{C}_{142}\text{H}_{286}$ 、 $\text{C}_{144}\text{H}_{290}$ 、 $\text{C}_{146}\text{H}_{294}$ 、 $\text{C}_{148}\text{H}_{298}$ 、 $\text{C}_{150}\text{H}_{302}$ 、 $\text{C}_{152}\text{H}_{306}$ 、 $\text{C}_{154}\text{H}_{310}$ 、 $\text{C}_{156}\text{H}_{314}$ 、 $\text{C}_{158}\text{H}_{318}$ 、 $\text{C}_{160}\text{H}_{322}$ 、 $\text{C}_{162}\text{H}_{326}$ 、 $\text{C}_{164}\text{H}_{330}$ 、 $\text{C}_{166}\text{H}_{334}$ 、 $\text{C}_{168}\text{H}_{338}$ 、 $\text{C}_{170}\text{H}_{342}$ 、 $\text{C}_{172}\text{H}_{346}$ 、 $\text{C}_{174}\text{H}_{350}$ 、 $\text{C}_{176}\text{H}_{354}$ 、 $\text{C}_{178}\text{H}_{358}$ 、 $\text{C}_{180}\text{H}_{362}$ 、 $\text{C}_{182}\text{H}_{366}$ 、 $\text{C}_{184}\text{H}_{370}$ 、 $\text{C}_{186}\text{H}_{374}$ 、 $\text{C}_{188}\text{H}_{378}$ 、 $\text{C}_{190}\text{H}_{382}$ 、 $\text{C}_{192}\text{H}_{386}$ 、 $\text{C}_{194}\text{H}_{390}$ 、 $\text{C}_{196}\text{H}_{394}$ 、 $\text{C}_{198}\text{H}_{398}$ 、 $\text{C}_{200}\text{H}_{402}$ 、 $\text{C}_{202}\text{H}_{406}$ 、 $\text{C}_{204}\text{H}_{410}$ 、 $\text{C}_{206}\text{H}_{414}$ 、 $\text{C}_{208}\text{H}_{418}$ 、 $\text{C}_{210}\text{H}_{422}$ 、 $\text{C}_{212}\text{H}_{426}$ 、 $\text{C}_{214}\text{H}_{430}$ 、 $\text{C}_{216}\text{H}_{434}$ 、 $\text{C}_{218}\text{H}_{438}$ 、 $\text{C}_{220}\text{H}_{442}$ 、 $\text{C}_{222}\text{H}_{446}$ 、 $\text{C}_{224}\text{H}_{450}$ 、 $\text{C}_{226}\text{H}_{454}$ 、 $\text{C}_{228}\text{H}_{458}$ 、 $\text{C}_{230}\text{H}_{462}$ 、 $\text{C}_{232}\text{H}_{466}$ 、 $\text{C}_{234}\text{H}_{470}$ 、 $\text{C}_{236}\text{H}_{474}$ 、 $\text{C}_{238}\text{H}_{478}$ 、 $\text{C}_{240}\text{H}_{482}$ 、 $\text{C}_{242}\text{H}_{486}$ 、 $\text{C}_{244}\text{H}_{490}$ 、 $\text{C}_{246}\text{H}_{494}$ 、 $\text{C}_{248}\text{H}_{498}$ 、 $\text{C}_{250}\text{H}_{502}$ 、 $\text{C}_{252}\text{H}_{506}$ 、 $\text{C}_{254}\text{H}_{510}$ 、 $\text{C}_{256}\text{H}_{514}$ 、 $\text{C}_{258}\text{H}_{518}$ 、 $\text{C}_{260}\text{H}_{522}$ 、 $\text{C}_{262}\text{H}_{526}$ 、 $\text{C}_{264}\text{H}_{530}$ 、 $\text{C}_{266}\text{H}_{534}$ 、 $\text{C}_{268}\text{H}_{538}$ 、 $\text{C}_{270}\text{H}_{542}$ 、 $\text{C}_{272}\text{H}_{546}$ 、 $\text{C}_{274}\text{H}_{550}$ 、 $\text{C}_{276}\text{H}_{554}$ 、 $\text{C}_{278}\text{H}_{558}$ 、 $\text{C}_{280}\text{H}_{562}$ 、 $\text{C}_{282}\text{H}_{566}$ 、 $\text{C}_{284}\text{H}_{570}$ 、 $\text{C}_{286}\text{H}_{574}$ 、 $\text{C}_{288}\text{H}_{578}$ 、 $\text{C}_{290}\text{H}_{582}$ 、 $\text{C}_{292}\text{H}_{586}$ 、 $\text{C}_{294}\text{H}_{590}$ 、 $\text{C}_{296}\text{H}_{594}$ 、 $\text{C}_{298}\text{H}_{598}$ 、 $\text{C}_{300}\text{H}_{602}$ 、 $\text{C}_{302}\text{H}_{606}$ 、 $\text{C}_{304}\text{H}_{610}$ 、 $\text{C}_{306}\text{H}_{614}$ 、 $\text{C}_{308}\text{H}_{618}$ 、 $\text{C}_{310}\text{H}_{622}$ 、 $\text{C}_{312}\text{H}_{626}$ 、 $\text{C}_{314}\text{H}_{630}$ 、 $\text{C}_{316}\text{H}_{634}$ 、 $\text{C}_{318}\text{H}_{638}$ 、 $\text{C}_{320}\text{H}_{642}$ 、 $\text{C}_{322}\text{H}_{646}$ 、 $\text{C}_{324}\text{H}_{650}$ 、 $\text{C}_{326}\text{H}_{654}$ 、 $\text{C}_{328}\text{H}_{658}$ 、 $\text{C}_{330}\text{H}_{662}$ 、 $\text{C}_{332}\text{H}_{666}$ 、 $\text{C}_{334}\text{H}_{670}$ 、 $\text{C}_{336}\text{H}_{674}$ 、 $\text{C}_{338}\text{H}_{678}$ 、 $\text{C}_{340}\text{H}_{682}$ 、 $\text{C}_{342}\text{H}_{686}$ 、 $\text{C}_{344}\text{H}_{690}$ 、 $\text{C}_{346}\text{H}_{694}$ 、 $\text{C}_{348}\text{H}_{698}$ 、 $\text{C}_{350}\text{H}_{702}$ 、 $\text{C}_{352}\text{H}_{706}$ 、 $\text{C}_{354}\text{H}_{710}$ 、 $\text{C}_{356}\text{H}_{714}$ 、 $\text{C}_{358}\text{H}_{718}$ 、 $\text{C}_{360}\text{H}_{722}$ 、 $\text{C}_{362}\text{H}_{726}$ 、 $\text{C}_{364}\text{H}_{730}$ 、 $\text{C}_{366}\text{H}_{734}$ 、 $\text{C}_{368}\text{H}_{738}$ 、 $\text{C}_{370}\text{H}_{742}$ 、 $\text{C}_{372}\text{H}_{746}$ 、 $\text{C}_{374}\text{H}_{750}$ 、 $\text{C}_{376}\text{H}_{754}$ 、 $\text{C}_{378}\text{H}_{758}$ 、 $\text{C}_{380}\text{H}_{762}$ 、 $\text{C}_{382}\text{H}_{766}$ 、 $\text{C}_{384}\text{H}_{770}$ 、 $\text{C}_{386}\text{H}_{774}$ 、 $\text{C}_{388}\text{H}_{778}$ 、 $\text{C}_{390}\text{H}_{782}$ 、 $\text{C}_{392}\text{H}_{786}$ 、 $\text{C}_{394}\text{H}_{790}$ 、 $\text{C}_{396}\text{H}_{794}$ 、 $\text{C}_{398}\text{H}_{798}$ 、 $\text{C}_{400}\text{H}_{802}$ 、 $\text{C}_{402}\text{H}_{806}$ 、 $\text{C}_{404}\text{H}_{810}$ 、 $\text{C}_{406}\text{H}_{814}$ 、 $\text{C}_{408}\text{H}_{818}$ 、 $\text{C}_{410}\text{H}_{822}$ 、 $\text{C}_{412}\text{H}_{826}$ 、 $\text{C}_{414}\text{H}_{830}$ 、 $\text{C}_{416}\text{H}_{834}$ 、 $\text{C}_{418}\text{H}_{838}$ 、 $\text{C}_{420}\text{H}_{842}$ 、 $\text{C}_{422}\text{H}_{846}$ 、 $\text{C}_{424}\text{H}_{850}$ 、 $\text{C}_{426}\text{H}_{854}$ 、 $\text{C}_{428}\text{H}_{858}$ 、 $\text{C}_{430}\text{H}_{862}$ 、 $\text{C}_{432}\text{H}_{866}$ 、 $\text{C}_{434}\text{H}_{870}$ 、 $\text{C}_{436}\text{H}_{874}$ 、 $\text{C}_{438}\text{H}_{878}$ 、 $\text{C}_{440}\text{H}_{882}$ 、 $\text{C}_{442}\text{H}_{886}$ 、 $\text{C}_{444}\text{H}_{890}$ 、 $\text{C}_{446}\text{H}_{894}$ 、 $\text{C}_{448}\text{H}_{898}$ 、 $\text{C}_{450}\text{H}_{902}$ 、 $\text{C}_{452}\text{H}_{906}$ 、 $\text{C}_{454}\text{H}_{910}$ 、 $\text{C}_{456}\text{H}_{914}$ 、 $\text{C}_{458}\text{H}_{918}$ 、 $\text{C}_{460}\text{H}_{922}$ 、 $\text{C}_{462}\text{H}_{926}$ 、 $\text{C}_{464}\text{H}_{930}$ 、 $\text{C}_{466}\text{H}_{934}$ 、 $\text{C}_{468}\text{H}_{938}$ 、 $\text{C}_{470}\text{H}_{942}$ 、 $\text{C}_{472}\text{H}_{946}$ 、 $\text{C}_{474}\text{H}_{950}$ 、 $\text{C}_{476}\text{H}_{954}$ 、 $\text{C}_{478}\text{H}_{958}$ 、 $\text{C}_{480}\text{H}_{962}$ 、 $\text{C}_{482}\text{H}_{966}$ 、 $\text{C}_{484}\text{H}_{970}$ 、 $\text{C}_{486}\text{H}_{974}$ 、 $\text{C}_{488}\text{H}_{978}$ 、 $\text{C}_{490}\text{H}_{982}$ 、 $\text{C}_{492}\text{H}_{986}$ 、 $\text{C}_{494}\text{H}_{990}$ 、 $\text{C}_{496}\text{H}_{994}$ 、 $\text{C}_{498}\text{H}_{998}$ 、 $\text{C}_{500}\text{H}_{1002}$ 、 $\text{C}_{502}\text{H}_{1006}$ 、 $\text{C}_{504}\text{H}_{1010}$ 、 $\text{C}_{506}\text{H}_{1014}$ 、 $\text{C}_{508}\text{H}_{1018}$ 、 $\text{C}_{510}\text{H}_{1022}$ 、 $\text{C}_{512}\text{H}_{1026}$ 、 $\text{C}_{514}\text{H}_{1030}$ 、 $\text{C}_{516}\text{H}_{1034}$ 、 $\text{C}_{518}\text{H}_{1038}$ 、 $\text{C}_{520}\text{H}_{1042}$ 、 $\text{C}_{522}\text{H}_{1046}$ 、 $\text{C}_{524}\text{H}_{1050}$ 、 $\text{C}_{526}\text{H}_{1054}$ 、 $\text{C}_{528}\text{H}_{1058}$ 、 $\text{C}_{530}\text{H}_{1062}$ 、 $\text{C}_{532}\text{H}_{1066}$ 、 $\text{C}_{534}\text{H}_{1070}$ 、 $\text{C}_{536}\text{H}_{1074}$ 、 $\text{C}_{538}\text{H}_{1078}$ 、 $\text{C}_{540}\text{H}_{1082}$ 、 $\text{C}_{542}\text{H}_{1086}$ 、 $\text{C}_{544}\text{H}_{1090}$ 、 $\text{C}_{546}\text{H}_{1094}$ 、 $\text{C}_{548}\text{H}_{1098}$ 、 $\text{C}_{550}\text{H}_{1102}$ 、 $\text{C}_{552}\text{H}_{1106}$ 、 $\text{C}_{554}\text{H}_{1110}$ 、 $\text{C}_{556}\text{H}_{1114}$ 、 $\text{C}_{558}\text{H}_{1118}$ 、 $\text{C}_{560}\text{H}_{1122}$ 、 $\text{C}_{562}\text{H}_{1126}$ 、 $\text{C}_{564}\text{H}_{1130}$ 、 $\text{C}_{566}\text{H}_{1134}$ 、 $\text{C}_{568}\text{H}_{1138}$ 、 $\text{C}_{570}\text{H}_{1142}$ 、 $\text{C}_{572}\text{H}_{1146}$ 、 $\text{C}_{574}\text{H}_{1150}$ 、 $\text{C}_{576}\text{H}_{1154}$ 、 $\text{C}_{578}\text{H}_{1158}$ 、 $\text{C}_{580}\text{H}_{1162}$ 、 $\text{C}_{582}\text{H}_{1166}$ 、 $\text{C}_{584}\text{H}_{1170}$ 、 $\text{C}_{586}\text{H}_{1174}$ 、 $\text{C}_{588}\text{H}_{1178}$ 、 $\text{C}_{590}\text{H}_{1182}$ 、 $\text{C}_{592}\text{H}_{1186}$ 、 $\text{C}_{594}\text{H}_{1190}$ 、 $\text{C}_{596}\text{H}_{1194}$ 、 $\text{C}_{598}\text{H}_{1198}$ 、 $\text{C}_{600}\text{H}_{1202}$ 、 $\text{C}_{602}\text{H}_{1206}$ 、 $\text{C}_{604}\text{H}_{1210}$ 、 $\text{C}_{606}\text{H}_{1214}$ 、 $\text{C}_{608}\text{H}_{1218}$ 、 $\text{C}_{610}\text{H}_{1222}$ 、 $\text{C}_{612}\text{H}_{1226}$ 、 $\text{C}_{614}\text{H}_{1230}$ 、 $\text{C}_{616}\text{H}_{1234}$ 、 $\text{C}_{618}\text{H}_{1238}$ 、 $\text{C}_{620}\text{H}_{1242}$ 、 $\text{C}_{622}\text{H}_{1246}$ 、 $\text{C}_{624}\text{H}_{1250}$ 、 $\text{C}_{626}\text{H}_{1254}$ 、 $\text{C}_{628}\text{H}_{1258}$ 、 $\text{C}_{630}\text{H}_{1262}$ 、 $\text{C}_{632}\text{H}_{1266}$ 、 $\text{C}_{634}\text{H}_{1270}$ 、 $\text{C}_{636}\text{H}_{1274}$ 、 $\text{C}_{638}\text{H}_{1278}$ 、 $\text{C}_{640}\text{H}_{1282}$ 、 $\text{C}_{642}\text{H}_{1286}$ 、 $\text{C}_{644}\text{H}_{1290}$ 、 $\text{C}_{646}\text{H}_{1294}$ 、 $\text{C}_{648}\text{H}_{1298}$ 、 $\text{C}_{650}\text{H}_{1302}$ 、 $\text{C}_{652}\text{H}_{1306}$ 、 $\text{C}_{654}\text{H}_{1310}$ 、 $\text{C}_{656}\text{H}_{1314}$ 、 $\text{C}_{658}\text{H}_{1318}$ 、 $\text{C}_{660}\text{H}_{1322}$ 、 $\text{C}_{662}\text{H}_{1326}$ 、 $\text{C}_{664}\text{H}_{1330}$ 、 $\text{C}_{666}\text{H}_{1334}$ 、 $\text{C}_{668}\text{H}_{1338}$ 、 $\text{C}_{670}\text{H}_{1342}$ 、 $\text{C}_{672}\text{H}_{1346}$ 、 $\text{C}_{674}\text{H}_{1350}$ 、 $\text{C}_{676}\text{H}_{1354}$ 、 $\text{C}_{678}\text{H}_{1358}$ 、 $\text{C}_{680}\text{H}_{1362}$ 、 $\text{C}_{682}\text{H}_{1366}$ 、 $\text{C}_{684}\text{H}_{1370}$ 、 $\text{C}_{686}\text{H}_{1374}$ 、 $\text{C}_{688}\text{H}_{1378}$ 、 $\text{C}_{690}\text{H}_{1382}$ 、 $\text{C}_{692}\text{H}_{1386}$ 、 $\text{C}_{694}\text{H}_{1390}$ 、 $\text{C}_{696}\text{H}_{1394}$ 、 $\text{C}_{698}\text{H}_{1398}$ 、 $\text{C}_{700}\text{H}_{1402}$ 、 $\text{C}_{702}\text{H}_{1406}$ 、 $\text{C}_{704}\text{H}_{1410}$ 、 $\text{C}_{706}\text{H}_{1414}$ 、 $\text{C}_{708}\text{H}_{1418}$ 、 $\text{C}_{710}\text{H}_{1422}$ 、 $\text{C}_{712}\text{H}_{1426}$ 、 $\text{C}_{714}\text{H}_{1430}$ 、 $\text{C}_{716}\text{H}_{1434}$ 、 $\text{C}_{718}\text{H}_{1438}$ 、 $\text{C}_{720}\text{H}_{1442}$ 、 $\text{C}_{722}\text{H}_{1446}$ 、 $\text{C}_{724}\text{H}_{1450}$ 、 $\text{C}_{726}\text{H}_{1454}$ 、 $\text{C}_{728}\text{H}_{1458}$ 、 $\text{C}_{730}\text{H}_{1462}$ 、 $\text{C}_{732}\text{H}_{1466}$ 、 $\text{C}_{734}\text{H}_{1470}$ 、 $\text{C}_{736}\text{H}_{1474}$ 、 $\text{C}_{738}\text{H}_{1478}$ 、 $\text{C}_{740}\text{H}_{1482}$ 、 $\text{C}_{742}\text{H}_{1486}$ 、 $\text{C}_{744}\text{H}_{1490}$ 、 $\text{C}_{746}\text{H}_{1494}$ 、 $\text{C}_{748}\text{H}_{1498}$ 、 $\text{C}_{750}\text{H}_{1502}$ 、 $\text{C}_{752}\text{H}_{1506}$ 、 $\text{C}_{754}\text{H}_{1510}$ 、 $\text{C}_{756}\text{H}_{1514}$ 、 $\text{C}_{758}\text{H}_{1518}$ 、 $\text{C}_{760}\text{H}_{1522}$ 、 $\text{C}_{762}\text{H}_{1526}$ 、 $\text{C}_{764}\text{H}_{1530}$ 、 $\text{C}_{766}\text{H}_{1534}$ 、 $\text{C}_{768}\text{H}_{1538}$ 、 $\text{C}_{770}\text{H}_{1542}$ 、 $\text{C}_{772}\text{H}_{1546}$ 、 $\text{C}_{774}\text{H}_{1550}$ 、 $\text{C}_{776}\text{H}_{1554}$ 、 $\text{C}_{778}\text{H}_{1558}$ 、 $\text{C}_{780}\text{H}_{1562}$ 、 $\text{C}_{782}\text{H}_{1566}$ 、 $\text{C}_{784}\text{H}_{1570}$ 、 $\text{C}_{786}\text{H}_{1574}$ 、 $\text{C}_{788}\text{H}_{1578}$ 、 $\text{C}_{790}\text{H}_{1582}$ 、 $\text{C}_{792}\text{H}_{1586}$ 、 $\text{C}_{794}\text{H}_{1590}$ 、 $\text{C}_{796}\text{H}_{1594}$ 、 $\text{C}_{798}\text{H}_{1598}$ 、 $\text{C}_{800}\text{H}_{1602}$ 、 $\text{C}_{802}\text{H}_{1606}$ 、 $\text{C}_{804}\text{H}_{1610}$ 、 $\text{C}_{806}\text{H}_{1614}$ 、 $\text{C}_{808}\text{H}_{1618}$ 、 $\text{C}_{810}\text{H}_{1622}$ 、 $\text{C}_{812}\text{H}_{1626}$ 、 $\text{C}_{814}\text{H}_{1630}$ 、 $\text{C}_{816}\text{H}_{1634}$ 、 $\text{C}_{818}\text{H}_{1638}$ 、 $\text{C}_{820}\text{H}_{1642}$ 、 $\text{C}_{822}\text{H}_{1646}$ 、 $\text{C}_{824}\text{H}_{1650}$ 、 $\text{C}_{826}\text{H}_{1654}$ 、 $\text{C}_{828}\text{H}_{1658}$ 、 $\text{C}_{830}\text{H}_{1662}$ 、 $\text{C}_{832}\text{H}_{1666}$ 、 $\text{C}_{834}\text{H}_{1670}$ 、 $\text{C}_{836}\text{H}_{1674}$ 、 $\text{C}_{838}\text{H}_{1678}$ 、 $\text{C}_{840}\text{H}_{1682}$ 、 $\text{C}_{842}\text{H}_{1686}$ 、 $\text{C}_{844}\text{H}_{1690}$ 、 $\text{C}_{846}\text{H}_{1694}$ 、 $\text{C}_{848}\text{H}_{1698}$ 、 $\text{C}_{850}\text{H}_{1702}$ 、 $\text{C}_{852}\text{H}_{1706}$ 、 $\text{C}_{854}\text{H}_{1710}$ 、 $\text{C}_{856}\text{H}_{1714}$ 、 $\text{C}_{858}\text{H}_{1718}$ 、 $\text{C}_{860}\text{H}_{1722}$ 、 $\text{C}_{862}\text{H}_{1726}$ 、 $\text{C}_{864}\text{H}_{1730}$ 、 $\text{C}_{866}\text{H}_{1734}$ 、 $\text{C}_{868}\text{H}_{1738}$ 、 $\text{C}_{870}\text{H}_{1742}$ 、 $\text{C}_{872}\text{H}_{1746}$ 、 $\text{C}_{874}\text{H}_{1750}$ 、 $\text{C}_{876}\text{H}_{1754}$ 、 $\text{$

Cl₄等の塩素系ガス、HBr、Br₂等の臭素系ガス、HI等のヨウ素系ガス等であり、これらのガスが導入された雰囲気マイクロ波や高周波等を導入するとこれらのガスがプラズマ化される。

【0015】また、エッチング効果をより高めるため、ハロゲン系のガスと共にArなど不活性ガスを導入してプラズマを発生させる場合もある。

【0016】本発明の耐食性部材では、このようなハロゲン系腐食ガス或いはそのプラズマ中で使用される部材を、周期律表第2a族、第3a族元素のうちの少なくとも1種を含む化合物を主体とする焼結体にて構成する。この焼結体は、構成元素である周期律表2a族、第3a族元素がハロゲンと反応して安定な化合物を形成するため、それ自体従来材料よりも格段に優れた耐食性を有する。

【0017】用いられる周期律表第2a族元素としてはMg、Ca、Baが好適で、周期律表第3a族元素としてはSc、Y、La、Ce、Nd、Yb、Dy、Luが好適であり、化合物としては酸化物、窒化物、炭化物、硼化物、フッ化物等が挙げられる。これらは、ハロゲン化ガスやそれらのプラズマと長時間接触することによって各元素を含むハロゲン化合物を形成することになる。その他、前記周期律表第2a族、第3a族元素を含む化合物としては、これらの元素と、Al等の周期律表第3b族元素、Si、Pb、Fe、Cr、Ti等の元素を含む複合酸化物であってもよく、具体的には、AB₂O₄（Aは周期律表第2a族元素、Bは周期律表第3b族元素）で表されるスピネル型結晶またはコーゼライト結晶や、周期律表第3a族元素とAlとの化合物としてペロプスカイト型（YAP型）、メリライト型（YAM型）、ガーネット型（YAG型）化合物、さらにはSiとの複合化合物として、周期律表第2a、3a族元素のシリケート化合物等も使用できる。

【0018】更に、この部材を構成する焼結体においては、その表面粗さ（Ra）が1μm以下、より好ましくは0.1μm以下とすることが重要である。部材の表面粗さが1μmを越えると腐食性ガスやプラズマに接触する面積が大きくなり耐食性は大きく低下する。従って、部材表面は限りなく鏡面処理されていることが好ましい。また、材料表面で腐食進行の起点となるのは気孔だけではなく、表面の傷やマイクロクラックなどにより、エッジが形成されるとそこに電界が集中し、腐食の進行が加速される。それを防ぐためにも部材の表面は滑らかに仕上げる必要がある。

【0019】また、部材を構成する焼結体の気孔率を3%以下、特に1%以下とする事で、部材表面の局所的な腐食の進行と表面状態の劣化を防止することが出来る。気孔率が3%を越えると、前述したような望ましい表面状態（鏡面）を得ることが難しく、また鏡面状態を得られたとしても腐食雰囲気中に曝されているうちに表面に残

った気孔部から腐食が進行し、表面状態が劣化して部材の寿命低下を引き起こすこととなる。

【0020】本発明の耐食性部材の製造法としては、所定の気孔率、表面粗さの条件を満たす緻密な焼結体を得られれば、どのような方法でも構わない。例えば、周知の方法によって、成形、焼成した焼結体、反応焼結体、周知のゾルゲル法で液相を所定の基体表面に塗布し焼成したものであってもよい。

【0021】具体的には、出発原料として、周期律表第3a族元素、第2a族元素の金属粉末、あるいは酸化物、炭化物、窒化物、炭酸塩、酢酸塩などの化合物粉末を用いて、最終的に作製される焼結体と同じ組成となるように秤量した混合粉末、または前記出発原料を所定比率で混合したのちに仮焼処理し粉砕して作製した複合化合物粉末、反応焼結によって焼結体を形成し得る金属粉末と前記化合物或いは複合化合物との混合粉末、加熱処理によってセラミックスに分解する有機系、無機系のセラミックス前駆体等がある。また、必要に応じて焼結を促進するための助剤を添加することもできる。

【0022】この様な原料を、所望の形状に成形、或いは基体に塗布して焼成する。成形方法としては、通常の乾式プレス、静水圧プレス、鋳込み成形、押し出し成形、シート状成形等、目的形状を得るのに適した成形方法を利用出来る。

【0023】成形体は、材料に応じて緻密化に適した雰囲気、圧力、温度で焼成し、必要であれば1000～2000気圧の不活性ガス中で熱処理する熱間静水圧法によって焼結体中の気孔を消失すればよい。

【0024】また、用いる材質によっては、焼成後の焼結体表面に荒れ等が発生する場合もあるが、そのような場合には、焼結体の少なくともガスまたはプラズマに接触する表面を周知の研磨処理によって表面粗さ1μm以下まで鏡面研磨処理することで本発明の耐食性部材を作製することができる。

【0025】

【実施例】

実施例1

表1に示すような各材料の高純度微粉末を成形し、1300～1800℃で焼成し、気孔率の異なる焼結体を作製した。なお、気孔率0%の試料はいずれもその焼結体を2000気圧のアルゴンガス中で熱間静水圧焼成（HIP）したものである。そしてこれら気孔率の異なる試料を平面研削及びラップによって適当な面粗さに研磨し、気孔率と面粗さの異なる各試料を準備した。

【0026】RIEプラズマエッチング装置にて、これらをSF₆プラズマに室温で3時間曝し、エッチング速度を重量変化から算出した。これらのエッチング速度について、同一の材質品について、表面粗さRaおよび気孔率が最も小さな試料のエッチング速度を1.00とした時のそれ以外の試料のエッチング速度を相対値として

算出し表1に示した。

【0027】

*【表1】

*

エッチングガス種: SF₆

試料 No.	試料	表面粗さ Ra (μm)	気孔率 (vol%)	エッチング率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	相対値
1	MgO	0.09	0	8	1.00
2		0.72	0	11	1.38
* 3		1.60	0	34	4.25
4		0.09	2	9	1.13
* 5		0.30	5	22	2.75
6	Y ₂ O ₃	0.04	0	10	1.00
* 7		1.30	0	28	2.80
8		0.08	2	12	1.20
* 9		0.11	4	21	2.10
10	Y ₂ Ce	0.08	0	11	1.00
* 11		1.44	0	52	4.73
12		0.12	1	15	1.36
* 13		0.30	5	24	2.18
14	YN	0.08	0	9	1.00
* 15		1.50	0	47	5.22
16		0.60	2	16	1.78
* 17		0.70	6	35	3.89
18	CeO ₂	0.25	0	13	1.00
* 19		2.20	0	38	2.92
20		0.80	1	21	1.62
* 21		0.80	6	34	2.62
22	CoB ₆	0.30	0	15	1.00
* 23		1.80	0	49	3.27
24		0.40	1	22	1.47
* 25		0.70	4	47	3.13
26	MgAl ₂ O ₄ (スピネル)	0.05	0	24	1.00
* 27		1.20	0	66	2.75
28		0.05	2	29	1.21
* 29		0.40	5	51	2.13
30	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (コージェライト)	0.03	0	71	1.00
* 31		1.33	0	166	2.34
32		0.28	2	112	1.58
* 33		0.60	6	187	2.63
34	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	0.03	0	15	1.00
* 35		1.10	0	34	2.27
36	Y ₂ Si ₂ O ₇ (ジルコネート)	0.04	0	64	1.00
* 37		1.41	0	142	2.22

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0028】材質によってそれぞれエッチング速度の絶対値は異なるが、いずれの試料も表面粗さRaが1 μm を越えるか、気孔率が3%を越えると、エッチング速度がHIP処理/鏡面処理した試料の2倍以上になっていることがわかる。従って、同一材質であっても表面粗さおよび気孔率が耐食性を決定する大きな要因となっていることが理解される。

※

※【0029】実施例2

実施例1と同様に作製した各試料を、RIEプラズマエッチング装置にて、HClプラズマに3時間曝し、実施例1と同様な評価を行った。結果は表2に示した。

【0030】

【表2】

エッチングガス種: HCl

試料 No.	試料	表面粗さ Ra (μm)	気孔率 (vol%)	エッチング率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	相対値
38	MgO	0.09	0	5	1.00
39		0.72	0	8	1.60
*40		1.60	0	26	5.20
41		0.09	2	9	1.80
*42		0.30	5	18	3.60
43	Y ₂ O ₃	0.04	0	6	1.00
*44		1.30	0	22	3.67
45		0.08	2	7	1.17
*46		0.11	4	16	2.67
47	YC ₂	0.08	0	6	1.00
*48		1.44	0	35	5.83
49		0.12	1	11	1.83
*50		0.30	5	19	3.80
51	YN	0.08	0	8	1.00
*52		1.50	0	37	4.63
53		0.60	2	14	1.75
*54		0.70	6	26	3.25
55	CeO ₂	0.25	0	3	1.00
*56		2.20	0	12	4.00
57		0.80	1	4	1.33
*58		0.80	6	9	3.00
59	CeB ₆	0.30	0	5	1.00
*60		1.80	0	23	4.60
61		0.40	1	8	1.60
*62		0.70	4	15	3.00
63	MgAl ₂ O ₄ (スピネル)	0.05	0	18	1.00
*64		1.20	0	89	4.94
65		0.05	2	25	1.39
*66		0.40	5	47	2.61
67	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₆ (ジェライト)	0.03	0	35	1.00
*68		1.33	0	86	2.46
69		0.28	2	49	1.40
*70		0.60	6	92	2.63
71	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	0.03	0	15	1.00
*72		1.10	0	76	5.07
73	Y ₂ Si ₂ O ₇ (ダイシケート)	0.04	0	32	1.00
*74		1.41	0	70	2.19

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0031】表2の結果からも明らかなように、この場合も実施例1と同様に表面粗さRaが1 μm を越える、或いは気孔率が3%を越えるとエッチング速度(相対値)が2を越えるものであった。

【0032】実施例3

*実施例1と同様に作製した試料を、RIEプラズマエッチング装置にて、HBrプラズマに3時間曝し、実施例1と同様な評価を行った。結果は表2に示した。

【0033】

【表3】

*

エッチングガス種: HBr

試料 No.	試料	表面粗さ Ra (μm)	気孔率 (vol%)	エッチング率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	相対値
75	MgO	0.09	0	8	1.00
76		0.72	0	11	1.38
*77		1.60	0	33	4.13
78		0.09	2	9	1.13
*79		0.30	5	21	2.63
80	Y ₂ O ₃	0.04	0	15	1.00
*81		1.30	0	47	3.13
82		0.08	2	14	0.93
*83		0.11	4	38	2.53
84	Y ₂ C ₃	0.08	0	17	1.00
*85		1.44	0	50	2.94
86		0.12	1	19	1.12
*87		0.30	5	43	2.53
88	YN	0.08	0	20	1.00
*89		1.50	0	53	2.65
90		0.60	2	19	0.95
*91		0.70	6	48	2.40
92	MgAl ₂ O ₄ (スピネル)	0.05	0	33	1.00
*93		1.20	0	105	3.18
94		0.05	2	37	1.12
*95		0.40	5	124	3.76
96	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (ジョーサイト)	0.03	0	47	1.00
*97		1.33	0	105	2.23
98		0.28	2	81	1.72
*99		0.60	6	122	2.60
100	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	0.03	0	26	1.00
*101		1.10	0	77	2.96
102	Y ₂ Si ₂ O ₇ (ダイシリケート)	0.04	0	41	1.00
*103		1.41	0	95	2.32

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0034】表3の結果からも明らかなように、この場合も実施例1と同様に表面粗さRaが1 μm を越える、或いは気孔率が3%を越えるとエッチング速度(相対値)が2を越えるものであった。

【0035】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の耐食性部材は、ハロゲン系腐食性ガス及びそのプラズマに曝される部材を構成する焼結体の気孔率および表面粗さを特定範

30 * 囲内に制御することにより、その焼結体材料が有する本来の耐食性を十分に引き出すことが可能となり、それにより、半導体や液晶製造用のプラズマ処理装置内の内壁材や治具等、具体的にはウェハ固定用のクランプリング、エッチング装置の電極回りの絶縁リングや電極カバー等に使用することにより、長寿命化を図ることが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C04B 35/443
35/56
35/58

H01L 21/3065

識別記号

庁内整理番号

101

105

F1

C04B 35/16
35/44

35/56

H01L 21/302

技術表示箇所

Z

101

A

B